

特開平6-306084

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 11 月 1 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 F 7/08		S 8018-4H		
		7/21		
C 0 8 L 83/04		8018-4H		
		83/06		
	L R Z	8319-4 J		
審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 15 頁)				

(21) 出願番号 特願平5-123581

(22) 出願日 平成 5 年 (1993) 4 月 27 日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

(72) 発明者 塩原 利夫

群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(72) 発明者 ニッ森 浩二

群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

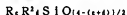
(74) 代理人 弁理士 小島 隆司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 下記一般式 (1) で示されるエポキシ変性シ*

(但し、R は 1 価の炭化水素基、R¹ は芳香環及びエポキシ基をそれぞれ含有する有機基であって、1 分子中に※(但し、R は 1 価の炭化水素基、R² は炭素水素基、フェノール性水酸基又はアミノ基含有の有機基であって、1 分子中に少なくとも 2 個以上の R² 基を有し、0 < c < 3、0 < d < 3、0 < c + d < 4 である。)

【効果】 本発明に係る変性シリコンを主体とする樹脂資格を持つエポキシ樹脂組成物は、相溶性が良好な

*シリコンと硬化剤として下記一般式 (2) で示される変性シリコンよりなるエポキシ樹脂組成物。



※少なくとも 2 個以上のエポキシ基を有し、0 < a < 3、0 < b < 3、0 < a + b < 4 である。)

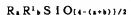


め透明で均一な硬化物を得ることができ、酸無水物の揮散による硬化不良がなく、室温でも十分に軟らかいため、応力特性に優れたものである。また、無機質充填剤を配合することにより、更に強靱な硬化物を得ることができる。

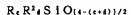
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示されるエポキシ変



(但し、Rは1価の炭化水素基、R¹は芳香環及びエポキシ基をそれぞれ含有する有機基であって、1分子中に※



(但し、Rは1価の炭化水素基、R²は酸無水物基、フェノール性水酸基又はアミノ基含有の有機基であって、1分子中に少なくとも2個以上のR²基を有し、0<c<3、0<d<3、0<c+d<4である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

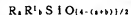
【産業上の利用分野】本発明は、薄膜硬化性に優れ、耐クラック性、耐溶剤性に優れた硬化物を与えるエポキシ樹脂組成物に関する。

【0002】

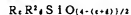
【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】最近では、半導体素子の封止も従来の固形樹脂によるトランスファー成形から、液状樹脂によるベアチップの封止に変わつてつある。

【0003】現在市販されている液状封材としてはエポキシタイプのエポキシ樹脂を酸無水物で硬化させるものが大部分であるが、この種のエポキシ樹脂組成物は硬くて脆いため容易にクラックが入ってしまい、高信頼性の半導体デバイスで液状樹脂で封止して製造することが困難である。

【0004】一方、イメージセンサーなどの透明封材としては透明なゴム状のシリコンが使用されているが、表面硬度が無いため、ゴム表面をガラス板で覆っている。この場合、コスト削減のため、市販されている透明なエポキシ樹脂での封止も検討されているが、この方法は、温度サイクルでの応力によるセンサー部での樹脂※



(但し、Rは1価の炭化水素基、R¹は芳香環及びエポキシ基をそれぞれ含有する有機基であって、1分子中に※



(但し、Rは1価の炭化水素基、R²は酸無水物基、フェノール性水酸基又はアミノ基含有の有機基であって、1分子中に少なくとも2個以上のR²基を有し、0<c<3、0<d<3、0<c+d<4である。)

【0008】即ち、エポキシ変性シリコンとしてはアルグリシジルエーテルをヒドロキシシリル基含有のシリコンに付加したものが現在では容易に入手可能であるが、この化合物は従来公知のエピビス型のエポキシ樹脂やノボラック型エポキシ樹脂に相溶しないため白濁したり相分離して光学用途に使用できないばかりか、硬化反応中にシリコンが滲み出すという問題がある。また硬化材として酸無水物を用いた場合、薄膜で硬化させようとすると酸無水物が容易に揮散して硬化不良となったり、表面部分が未硬化になってしまうという問題点もあ

2

*シリコンと硬化剤として下記一般式(2)で示される変性シリコンよりなるエポキシ樹脂組成物。



※少なくとも2個以上のエポキシ基を有し、0<a<3、0<b<3、0<a+b<4である。)



★剥離や樹脂クラック、あるいは高温で変色し易いという欠点があり、まだ実用化には至っていない。また、LEDなども市販の透明なエポキシ樹脂で封止されているが、硬化時に発生する応力や低温での樹脂収縮応力で変位が変化してしまう。

【0005】本発明は上記事情に鑑みされたもので、各種電子部品の封止に有効に使用され、優れた薄膜硬化性を有すると共に、耐クラック性、耐溶剤性に優れた硬化物を与え、また良好な透明性を与えることが可能なエポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を進めた結果、下記一般式(1)で示されるエポキシ変性シリコンと硬化剤として下記一般式(2)で示される変性シリコンとを併用することにより、従来硬さ、脆さが指摘されていたエポキシ樹脂硬化物を柔軟化させて、低応力化することができ、また従来エポキシ樹脂にシリコン成分を添加するとミクロ相分離を起こし、硬化物の白濁が発生したが、シリコン骨格にエポキシ樹脂又は硬化剤成分を導入することで透明性を持たせることができ、しかも従来の酸無水物硬化剤は加熱硬化時に揮散し、硬化不良や薄膜硬化性を低下させていたが、酸無水物変性シリコンを使用することにより、かかる問題が解決できることを知見した。

【0007】



※少なくとも2個以上のエポキシ基を有し、0<a<3、0<b<3、0<a+b<4である。)

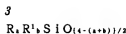


るが、本発明の式(1)、(2)の変性シリコンを併用したエポキシ樹脂組成物を用いることで、透明性、応力特性に優れ、また薄膜硬化性に優れたエポキシ硬化物が得られることを見出したものである。

【0009】従って、本発明は、上記一般式(1)で示されるエポキシ変性シリコンと硬化剤として上記一般式(2)で示される変性シリコンよりなるエポキシ樹脂組成物を提供する。

【0010】以下、本発明について更に詳細に説明する。本発明のエポキシ樹脂組成物においては、エポキシ樹脂成分として下記式(1)で示される線状、環状又は三次元構造のエポキシ変性シリコンを使用する。

【0011】

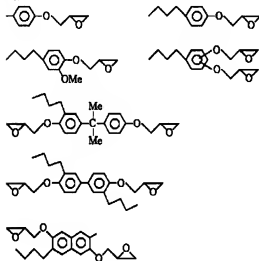


(但し、Rは1価の炭化水素基、R'は芳香環及びエポキシ基をそれぞれ含有する有機基であって、1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有し、 $0 < a < 3$ 、 $0 < b < 3$ 、 $0 < a + b < 4$ である。)

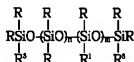
【0012】ここで、Rは1価の炭化水素基であり、具体的には炭素数1～10の置換又は非置換のアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。また、R'は芳香環及びエポキシ基含有の有機基であり、具体的には下配のものが挙げられる。

【0013】

【化1】



20



... (1a)



... (1b)

(式中、R、R'は上記と同様の意味を示し、R³はR又はR'であり、 $0 < n + m < 1000$ 、 $3 < p + q < 7$ である。)

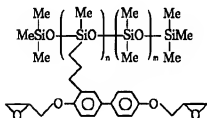
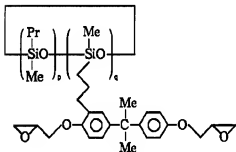
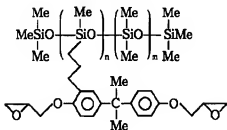
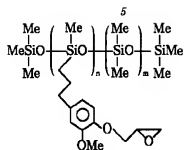
【0016】このようなエポキシ変性シリコーンとして具体的には下配のものを例示することができる。

【0017】

【化3】

(4)

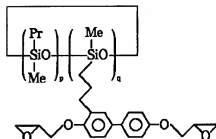
特開平6-306084



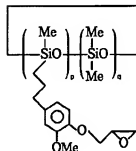
[0018]

[化4]

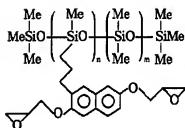
6



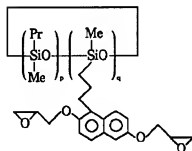
10



20

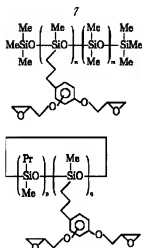


30



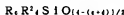
[0019]

40 [化5]



(但し、Meはメチル基、Prはn-プロピル基を示す。)

【0020】これらエポキシ変性シリコーンは従来公知のエポキシ樹脂と併用して使用してもよく、特に高温での強度を保持するためには併用することが推奨される。この場合、エポキシ樹脂としてはエビスタイプのエポキシ樹脂、フェノールノボラックやクレゾールノボラック



(但し、Rは1価の炭化水素基、R²は酸無水物基、フェノール性水酸基又はアミノ基含有の有機基であって、1分子中に少なくとも2個以上のR²基を有し、0<c<3、0<d<3、0<c+d<4である。)

【0023】ここで、Rは上記式(1)で説明したもの

8

*ク型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン環含有のエポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を使用することができる。これらエポキシ樹脂を併用する場合、その割合は全エポキシ樹脂の10~90重量%、より好ましくは40~80重量%である。90重量%を超えると十分な低応力性が得られなくなり、10重量%未満では強度向上に十分効果がない場合が生じる。これらエポキシ樹脂の中でも液状のエポキシ樹脂組成物とする場合はエビスタイプのエポキシ樹脂や脂環式のエポキシ樹脂が望ましい。また、粘度を著しく下げたいような場合、フェニルグリシルエーテルのような希釈剤を適宜選択して使用することもできる。

10

【0021】本発明のエポキシ樹脂組成物は、硬化剤として下記一般式(2)で示される線状、環状又は三次元構造のエポキシ変性シリコーンを使用する。これらの変性シリコーン硬化剤を使用することで低応力性をはじめとして従来得られなかった特性を得ることができる。

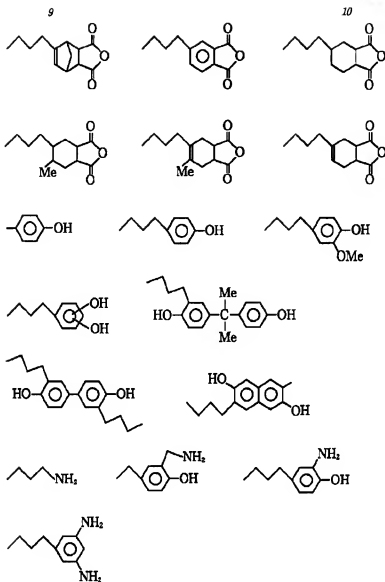
【0022】

…(2)

と同様であり、また、R²は酸無水物基、フェノール性水酸基又はアミノ基含有の有機基であり、具体的には下記のものが例示される。

【0024】

【化6】



【0025】上記式(2)の変性シリコンとしては、特に下記式(2a)、(2b)で示されるものが好適である。

* 【0026】
【化7】

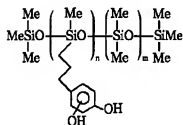
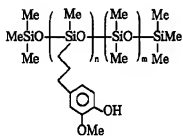
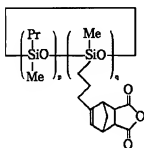
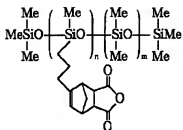


(式中、 R 、 R^2 は上記と同様の意味を示し、 R^4 は R 又は R^2 であり、 $0 < m+n < 1000$ 、 $3 < p+q < 7$ である。) 【0027】このような変性シリコンとして具体的に

11

は下記ものを例示することができる。

[0028]

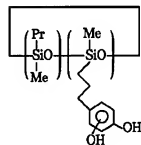
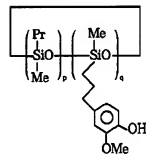
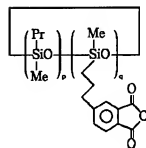
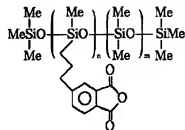


[0029]

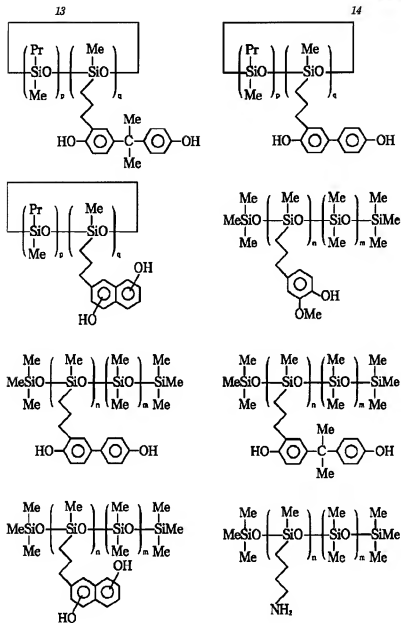
12

*【化8】

*

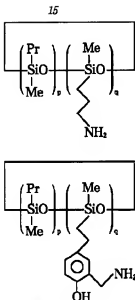


【化9】



{0030}

{化10}



(但し、Meはメチル基、Prはn-プロピル基を示す。)

【0031】これら硬化剤としての変性シリコーンは従来公知の硬化剤を併用して使用してもよい。かかる硬化剤としてはフェノール樹脂、テトラヒドロ無水フタル酸などの従来より公知の酸無水物、アミン化合物等が挙げられる。これら硬化剤を併用する場合、その割合は全硬化剤の10～90重量%、より好ましくは40～80重量%である。90重量%を超えると十分な低応力性が得られなくなり、10重量%未満では強度向上に効果がない場合が生じる。これら硬化剤の中では、液状のエポキシ樹脂組成物とする場合は酸無水物タイプの硬化剤が望ましい。また、ここに挙げたような硬化剤は2種類以上を併用して使用してもよい。

【0032】本発明の組成物において、エポキシ基と硬化剤との当量比はエポキシ基1に対し、0.5～2、望ましくは0.9～1.5の範囲である。

【0033】また、エポキシ基と硬化剤の反応を迅速に行うために、リン化合物、アミン誘導体、シクロアミン類、イミダゾール誘導体等の硬化促進剤を用いることが望ましい。

【0034】これらの硬化促進剤の使用量は、エポキシ樹脂と硬化剤の合計量100重量部当たり0.05重量部から10重量部が望ましい。0.05重量部未満では十分な硬化促進作用が得られない場合があり、10重量部を超えると十分な可使用時間が得られない場合がある。

【0035】本発明の組成物には、必要により無機質充填剤を使用することができる。無機質充填剤は樹脂組成物の膨張係数を小さくし、半導体素子等のインサート物に加わる応力を低下させるためのものである。具体例としては、破砕状、球状の形状を持った溶融シリカ、結晶性シリカが主に用いられる。この場合、硬化物の低膨張性と作業性を両立させるためには球状と破砕品のブレンド

ド、あるいは球状品のみを用いた方がよい。また、無機質充填剤としては、この他にアルミナ、窒化ケイ素、窒化アルミ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ボロンナイトライド、ガラス繊維、ケイ酸カルシウムなども使用可能である。なお、この種の無機質充填剤は予めシランカップリング剤で表面処理して使用することができる。また、二液タイプのシリコーンゴムやシリコーンゲルで無機質充填剤表面を処理してもよい。

【0036】無機質充填剤の平均粒径としては5～20ミクロンのものが好ましい。また、無機質充填剤の充填量はエポキシ樹脂と硬化剤の合計量100重量部に對し50～800重量部が好ましく、50重量部未満では膨張係数が大きくなり、半導体素子に加わる応力が増大し、素子特性の劣化を招く場合が生じ、また800重量部を超えると組成物の粘度が高くなり、流動性の低下のため作業性が悪くなる場合が生じる。

【0037】本発明には、更に本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物に可撓性や強靱性を付与するため、各種有機合成ゴム、メタクリル酸メチル-スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-エチレン-ブテン-スチレン共重合体などの熱可塑性樹脂、シリコーンゲルやシリコーンゴムなどの微粉末を添加することができる。

【0038】また、本発明の組成物には、必要に応じて、カルナバワックス、高級脂肪酸、合成ワックス類などの離型剤、更にシランカップリング剤、酸化アンチモン、リン化合物などを配合してもよい。

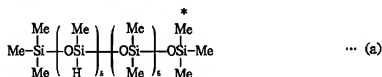
【0039】本発明の組成物は、上記成分を混合することにより製造することができ、またこの組成物を成形する場合はポッティング、キャストイングなどの成形方法を採用することができる。更に、硬化条件としては80～100℃で1～2時間程度硬化させた後、120～150℃で3～8時間程度硬化させるステップキュア方式を採用することができる。

【0040】

【発明の効果】本発明に係る変性シリコンを主体とする樹脂骨格を持つエポキシ樹脂組成物は、相溶性が良好なため透明で均一な硬化物を得ることができ、融無水物の揮散による硬化不良がなく、室温でも十分に軟らかいため、応力特性に優れたものである。また、無機質充填剤を配合することにより、更に強靱な硬化物を得ることができる。

【0041】このため、本発明のエポキシ樹脂組成物は、透明性を要求される液状封止材の用途に好適であり、無機質充填剤を含有させたものは更に低応力となるため各種の高信頼性半導体デバイスの封止に好適である。

【0042】



反応後、低留分を留去したところ、生成物64.1g 20%。

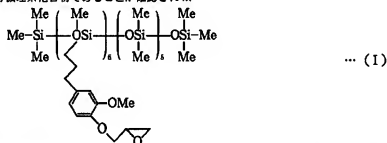
(収率83%)が得られた。この生成物についてNM

【0045】

R、IR、元素分析を測定したところ、下記の構造式

【化12】

(I)を有する有機珪素化合物であることが確認され*

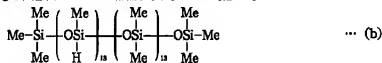


【0046】（製造例2）製造例1で使用した四つフロラスコ中で、4-アリル-3-メトキシグリシジルフェニルエーテル68.7g（0.31モル）、トルエン250g及び塩化白金酸のトルエン溶液（白金含有量0.5重量%）0.3gを仕込み、112℃に加熱しながら★

★これに下記式（b）の有機珪素化合物38.2g（0.02モル）を約30分間で滴下した。滴下終了後、還流温度で3時間反応を行わせた。

【0047】

【化13】



反応後、低留分を留去したところ、生成物88.1g

た。

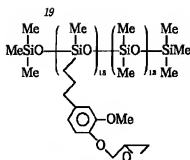
(収率92%)が得られた。この生成物についてNM

【0048】

R、IR、元素分析を測定したところ、下記の構造式

【化14】

(I1)を有する有機珪素化合物であることが確認され

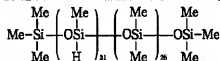


20

... (I)

【0049】（製造例3）製造例1で使した四つロフ
ラスコに、4-アリル-3-メトキシグリシルフェニ
ルエーテル66.1g（0.30モル）、トルエン25
0g及び塩化白金酸のトルエン溶液（白金含有量0.5
重量%）0.3gを仕込み、112℃に加熱しながら*

10★れに下式（c）の有機珪素化合物39.6g（0.0
1モル）を約30分間で滴下した。滴下終了後、還流温
度で3時間反応を行わせた。
【0050】
【化15】



... (c)

反応後、低留分を留去したところ、生成物80.0g

※れた。

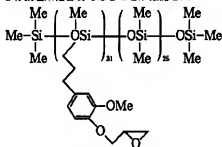
（収率84.5%）が得られた。この生成物についてN

20 【0051】

MR、IR、元素分析を測定したところ、下記の構造式

【化16】

（IⅠⅠ）を有する有機珪素化合物であることが確認さ*



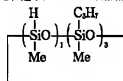
... (Ⅲ)

【0052】（製造例4）製造例1で使した四つロフ
ラスコに、4-アリル-3-メトキシグリシルフェニ
ルエーテル29.1g（0.13モル）、トルエン20
0g及び塩化白金酸のトルエン溶液（白金含有量0.5
重量%）0.1gを仕込み、112℃に加熱しながら*

★れに下式（d）の有機珪素化合物40.3gを約30
分間で滴下した。滴下終了後、還流温度で3時間反応を
行わせた。

【0053】

【化17】



... (d)

反応後、低留分を留去したところ、生成物61.7g

た。

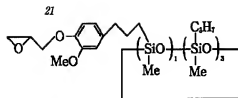
（収率96%）が得られた。この生成物についてNM

【0054】

R、IR、元素分析を測定したところ、下記の構造式

【化18】

（IⅣ）を有する有機珪素化合物であることが確認され



... (IV)

【0055】（製造例5）製造例1で使用した四つロフラスコに、4-アリル-3-メトキシシジルフェニルエーテル63.4g（0.29モル）、トルエン250g及び塩化白金酸のトルエン溶液（白金含有量0.5重量%）0.3gを仕込み、112℃に加熱しながら*

*れに下記式（e）の有機珪素化合物14.4g（0.06モル）を約30分間で滴下した。滴下終了後、還流温度で3時間反応を行わせた。

【0056】

【化19】



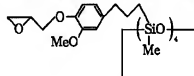
... (e)

反応後、低留分を留去したところ、生成物60.0g（収率89%）が得られた。この生成物についてNMR、IR、元素分析を測定したところ、下記の構造式（V）を有する有機珪素化合物であることが確認され※

※た。

【0057】

【化20】



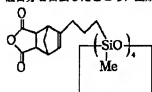
... (V)

【0058】（製造例6）製造例1で使用した四つロフラスコに、無水アリルナジック酸81.5g（0.40モル）、トルエン300g及び塩化白金酸のトルエン溶液（白金含有量0.5重量%）0.3gを仕込み、112℃に加熱しながらこれに上記式（e）の有機珪素化合物14.8g（0.06モル）を約30分間で滴下した。滴下終了後、低留分を留去したところ、生成物6

★9.8g（収率72%）が得られた。この生成物についてNMR、IR、元素分析を測定したところ、下記の構造式（VI）を有する有機珪素化合物であることが確認された。

【0059】

【化21】



... (VI)

【0060】（製造例7）製造例1で使用した四つロフラスコに、無水アリルナジック酸54g（0.53モル）、トルエン250g及び塩化白金酸のトルエン溶液（白金含有量0.5重量%）0.4gを仕込み、112℃に加熱しながらこれに下記式（f）の有機珪素化合物25.9g（0.16モル）を約30分間で滴下した。滴下終了後、低留分を留去したところ、生成物71g

40（収率87%）が得られた。この生成物についてNMR、IR、元素分析を測定したところ、下記の構造式（VII）を有する有機珪素化合物であることが確認された。

【0061】

【化22】

	実 施 例									比較例
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	
式 (I) の 化 合 物	46.9						56.0			
” (II) ”				52.2						
” (III) ”					60.0					
” (IV) ”		38.6	69.5							
” (V) ”						46.8		49.8		
” (VI) ”			30.5	47.8	40.0	53.2				
” (VII) ”	53.1	61.4								
” (VIII) ”							44.0	50.2		
ビスフェノールA型 エポキシ樹脂									53.7	
メチルヘキサヒドロ 無水フタル酸									48.3	
1-メチル-2-エチル イミダゾール	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
シリカ系無機質充填剤										
ゲル化時間	133	141	145	127	125	103	130	109	120	
表面硬度	68	76	15	80	78	78	72	74	97	
耐溶剤性	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	×	
薄膜硬化性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	
耐クラック性	0	0	0	1	0	0	0	0	5	

[0068]

[表2]

	実 施 例				比較例
	9	10	11	12	2
式 (I) の化合物					
” (II) ”			52.2		
” (III) ”					
” (IV) ”	49.6	69.5		49.6	
” (V) ”					
” (VI) ”	20.4	30.5	47.8	20.4	
” (VII) ”					
” (VIII) ”					
ビスフェノールA型 エポキシ樹脂	16.1			16.1	53.7
メチルヘキサヒドロ 無水フタル酸	13.9			13.9	46.3
1-メチル-2-エチル イミダゾール	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
シリカ系無機質充填剤		100	100	100	100
ゲル化時間	119	143	128	120	118
表面硬度	82	89	92	98	-
耐溶剤性	○	○	◎	○	×
薄膜硬化性	○	◎	◎	○	×
耐クラック性	1	0	0	0	3

〔0069〕実施例1～9の無機質充填剤を含有しないタイプの硬化物はいずれも淡黄色透明又は淡褐色透明で

あり、相溶性に優れた均一なものであった。

フロントページの続き

(72)発明者 新井 一弘
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 土橋 和夫
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 若尾 幸
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内